



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0005003
(43) 공개일자 2021년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/06 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/06 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/06 (2013.01)
C08J 9/0061 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7030124
(22) 출원일자(국제) 2019년04월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/027031
(87) 국제공개번호 WO 2019/209547
국제공개일자 2019년10월31일
(30) 우선권주장
62/663,412 2018년04월27일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 미시건 (우편번호 48674) 미드랜드 에이취.
에이취. 다우 웨이 2211
(72) 발명자
푸자리, 사스와티
미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드 400
탈레자, 매니쉬
미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드 400
에세기어, 모하메드
미국 19426 펜실베이니아 컬리지빌 아콜라 로드 400
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 와이어 및 케이블 코팅용 발포 폴리올레핀 조성물

(57) 요약

용융 블렌딩된 조성물로서, 조성물의 중량을 기준으로 중량 퍼센트(중량%)로,

(A) 55 내지 94.98 중량%의 열가소성 중합체,

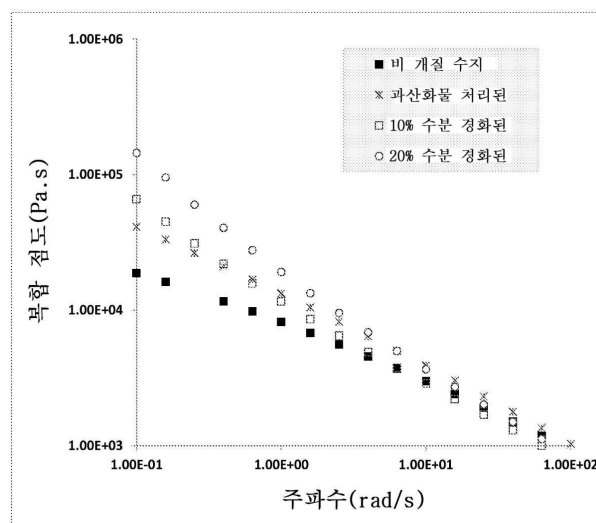
(B) 5 내지 44.98 중량%의 수분 경화성 중합체,

(C) 0.01 내지 5 중량%의 수분 축합 촉매, 및

(D) 0.01 내지 5 중량%의 발포제를 포함하는, 용융 블렌딩된 조성물은

수분 경화성 중합체의 존재를 제외하고는 모든 측면에서 마찬가지로 조성물에 비해 향상된 발포, 레올로지 및 기계적 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 9/06 (2013.01)

C08J 9/122 (2013.01)

C08L 23/26 (2013.01)

C08J 2201/026 (2013.01)

C08J 2203/06 (2013.01)

C08J 2323/06 (2013.01)

C08J 2400/108 (2013.01)

C08J 2423/26 (2013.01)

C08L 2203/202 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

용융 블렌딩된 조성물로서, 상기 조성물의 중량을 기준으로 중량 퍼센트(중량%)로,

- (A) 55 내지 94.98 중량%의 열가소성 중합체,
- (B) 5 내지 44.98 중량%의 수분 경화성 중합체,
- (C) 0.01 내지 5 중량%의 수분 축합 촉매, 및
- (D) 0.01 내지 5 중량%의 발포제를 포함하는, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체는 폴리올레핀인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열가소성 중합체는 폴리에틸렌인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수분 경화성 중합체는 실란 작용화된 폴리올레핀인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 축합 촉매는 루이스 산 또는 루이스 염기인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 축합 촉매는 디부틸 주석 디라우레이트인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 축합 촉매는 술폰산인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발포제는 화학적 발포제인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발포제는 물리적 발포제인, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발포제는 이산화탄소 또는 질소를 포함하는, 용융 블렌딩된 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 가교된 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 와이어 또는 케이블 외피.

청구항 13

제8항의 외피를 포함하는 와이어 또는 케이블.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발포 와이어 및 케이블 코팅 조성물에 관한 것이다. 일 실시형태에서, 본 발명은 발포 폴리올레핀 와이어 및 케이블 코팅 조성물에 관한 것이고, 다른 실시형태에서는 본 발명은 열가소성 중합체와 수분-경화성 폴리올레핀의 블렌드를 포함하는 그러한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양호한 열 안정성 및 양호한 전기 신호 보호 특성을 유지하면서 다수의 전력 및 통신 케이블에 대해 개선된 기계적 특성(예컨대, 인장, 연신율, 압착 강도 등)을 갖는 발포체(foam)를 생산하는 것은 바람직하다. 발포 조성물의 응용 범위는 케이블 무게 감소에서 물질 절약에 대한 요구 사항으로 인한 비용 절감의 가능성부터 케이블 설치 용이성을 위한 더 높은 유연성에 이르기까지 다양하다. 더 높은 압착 및 온도 저항을 나타내는 전기 신호 보호용 고성능 발포 절연은 연선 쌍 카테고리 데이터 케이블의 응용에 필요하다. 이러한 응용에서는, 데이터 케이블 자체(이더넷 - PoE를 통한 전원)를 통해 장치에 전원을 공급하기 위해 저전압 신호를 사용하는 새로운 추세에 있어 케이블 번들의 작동 온도를 상승시킨다. 가능한 물질 연화로 인해 케이블 온도가 상승함에 따라 압축 응력을 견디는 발포 단열재의 장기적인 능력에 대한 우려가 있다.

발명의 내용

[0003] 일 실시형태에서, 본 발명은 용융 블렌딩된 조성물로서, 조성물의 중량을 기준으로 중량 퍼센트(중량%)로,

[0004] (A) 55 내지 94.98 중량%의 열가소성 중합체,

[0005] (B) 5 내지 44.98 중량%의 수분 경화성 중합체,

[0006] (C) 0.01 내지 5 중량%의 수분 축합 촉매, 및

[0007] (D) 0.01 내지 5 중량%의 발포제(foaming agent)를 포함하는, 용융 블렌딩된 조성물이다.

[0008] 일 실시형태에서, 조성물은 열가소성 중합체 및 수분-경화성 폴리올레핀이 수분 축합 촉매 및 발포제로 용융 블렌딩되는 공정에 의해 제조된다. 일 실시형태에서, 조성물은 용융 블렌딩 후에 발포된다. 일 실시형태에서, 생성된 용융 블렌딩된 발포 조성물은 이후 수분 경화 단계를 거친다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 실시예에서 보고된 비교 및 본 발명 조성물의 복합 점도를 보여주는 레올로지 곡선이다.

도 2는 실시예에서 보고된 비교 및 본 발명 조성물의 탄성(G'/G'')을 보여주는 레올로지 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 정의

[0011] 미국 특허 관행 상, 임의의 참조된 특허, 특허 출원 또는 공보는 특허 정의의 개시내용(본 개시내용에 구체적으로 제공된 임의의 정의와 상충되지 않는 범위까지) 및 당업계의 일반 지식과 관련하여 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다(또는 이의 상응하는 미국 버전이 그렇게 인용되어 포함됨).

[0012] 본원에 개시된 수치 범위는 하한 값과 상한 값을 포함하여 이로부터의 모든 값을 포함한다. 명시적 값을 포함하는 범위(예컨대, 1 내지 7)의 경우, 2개의 명시적 값 사이의 임의의 하위 범위도 포함된다(예컨대, 1 내지 2; 2 내지 6; 5 내지 7; 3 내지 7; 5 내지 6 등).

[0013] "포함하는(comprising)", "포함하는(including)", "갖는(having)" 및 그 파생물은 그것이 구체적으로 공개되었는지 여부에 관계없이, 임의의 추가 구성 요소, 단계 또는 절차의 존재를 배제하려는 의도는 없다. 의혹을 피하

기 위하여, 용어 "포함하는(comprising)"의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은 반대로 기재된 바 없는 경우 임의의 추가적인 첨가제, 어주버트, 또는 화합물을 포함할 수 있으며, 이는 중합체인지 여부와는 무관하다. 반대로, 용어, "이로서 필수적으로 이루어지는(consisting essentially of)"은, 임의의 연속하는 나열된 것들의 범주에서, 실시가능성에 필수적이지 않는 것들을 제외한 임의의 다른 요소, 단계, 또는 과정을 배제한다. 용어 "이로서 이루어지는(consisting of)"은, 구체적으로 기술되거나 나열되지 않은 임의의 요소, 단계 또는 과정을 배제한다. 용어 "또는(or)"은, 달리 기재된 바 없는 경우, 독립적인 뿐만 아니라 임의의 조합인 나열된 구성체를 지칭한다. 단수 형태의 사용은 복수 형태를 포함하며, 그 반대도 마찬가지이다.

- [0014] 원소 주기율표에 대한 임의의 언급은 문헌[CRC Press, Inc., 1990—1991]에 의해 공개된 바와 같은 것이다. 주기율표에서의 원소의 족에 대한 언급은 족의 번호 매기기에 대한 새로운 표기법에 의한 것이다.
- [0015] 달리 기술되지 않는 한, 문맥으로부터 암시적으로 또는 당업계에서 통상적으로, 모든 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 하고, 모든 시험 방법은 본 개시내용의 출원일 현재 통용되는 것이다.
- [0016] "와이어" 및 유사 용어는 전도성 금속, 예컨대 구리 또는 알루미늄의 단일 가닥 또는 광섬유의 단일 가닥을 의미한다.
- [0017] "케이블" 및 유사 용어는 보호용 절연, 재킷 또는 외피(sheath) 내 적어도 하나의 와이어 또는 광섬유를 의미한다. 통상적으로, 케이블은 통상적으로 일반적인 보호용 절연, 재킷 또는 외피에 함께 결합된 둘 이상의 와이어 및/또는 광섬유이다. 재킷 내부의 개별 와이어 또는 섬유는 노출되거나 덮여 있거나 절연될 수 있다. 조합 케이블은 전선과 광섬유를 모두 함유할 수 있다. 케이블 등은 임의의 전압 응용, 예컨대, 저, 중, 고, 초고 등에 맞게 설계될 수 있다. 통상적인 케이블 디자인은 미국 특허 제5,246,783호; 제6,496,629호 및 제6,714,707호에 예시되어 있다.
- [0018] "중합체"는 같거나 다른 종류의 단량체를 반응(즉, 중합)하여 제조된 화합물을 의미한다. 따라서, 일반 용어 중합체는 단지 한 가지 유형의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 주로 사용되는 용어 "단독중합체" 및 하기에 정의된 바와 같은 용어 "혼성중합체"를 포함한다.
- [0019] "혼성중합체" 및 "공중합체"는 적어도 2개의 상이한 유형의 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 일반 용어는 고전적인 공중합체, 즉 2개의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체 및 2개 초과 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 예컨대, 삼원중합체, 사원중합체 등의 양쪽 모두를 포함한다.
- [0020] "올레핀" 및 유사 용어는 분자가 이중 결합으로 함께 연결된 한 쌍의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소(수소(H) 및 탄소(C)를 함유하는 화합물)를 의미한다.
- [0021] "폴리올레핀" 및 유사 용어는 단량체로서 단순한 올레핀(일반식 C_nH_{2n} 의 알켄이라고도 함)으로부터 생성된 중합체의 부류를 의미한다. 예를 들어, 폴리에틸렌은 올레핀 에틸렌을 중합함으로써 생성된 폴리올레핀이다. 폴리프로필렌은 올레핀 프로필렌을 중합함으로써 생성된 폴리올레핀이다.
- [0022] "폴리에틸렌", "에틸렌 중합체" 및 유사 용어는 에틸렌으로부터 유래된 단위를 함유하는 중합체를 의미한다. 에틸렌 중합체는 통상적으로 에틸렌으로부터 유래된 적어도 50 몰 퍼센트(몰%) 단위를 포함한다.
- [0023] "실란 작용화된 폴리올레핀" 및 유사 용어는 실란 작용기를 포함하는 올레핀 중합체를 의미한다. 실란 작용기는 예를 들어, 미국 특허 제3,646,155호 또는 제6,048,935호에 기재된 바와 같이 가수분해성 불포화 실란, 예컨대, 비닐 트리알콕시 실란을 올레핀, 예컨대, 에틸렌, 중합체 백본 상에 그래프팅하거나 가수분해성 불포화 실란과 올레핀의 공중합의 결과이며, 여기서 에틸렌과 비닐 트리메톡시 실란의 공중합체이고 DowDuPont에서 입수 가능한 SI-LINK™ DFDA-5451이 일 예이다.
- [0024] "블렌드(Blend)", "중합체 블렌드(polymer blend)" 및 유사 용어는 둘 이상의 중합체의 조합을 의미한다. 그러한 블렌드는 혼화성일 수도 아닐 수도 있다. 이러한 조합은 상 분리되거나 또는 그렇지 않을 수 있다. 이러한 조합은 투과 전자 분광법, 광 산란, x-선 산란, 및 당업계에 알려진 다른 방법으로 결정할 때, 하나 이상의 도메인 입체 구조를 함유하거나 또는 함유하지 않을 수 있다.
- [0025] "조성물" 및 유사 용어는 둘 이상의 성분의 혼합물 또는 블렌드를 의미한다. 예를 들어, 실란-그래프팅된 에틸렌 중합체를 제조하는 맥락에서, 조성물은 적어도 하나의 에틸렌 중합체, 적어도 하나의 비닐 실란 및 적어도 하나의 자유 라디칼 개시제를 포함한다. 케이블 외피 또는 다른 제조 물품을 제조하는 맥락에서, 조성물은 에틸렌-비닐실란 공중합체, 촉매 경화 시스템 및 임의의 원하는 첨가제, 예컨대 윤활제, 충전제, 향산화제 등을 포

함할 것이다.

- [0026] "주변 조건" 및 유사 용어는 물품의 주위 지역 또는 환경의 온도, 압력 및 습도를 의미한다. 통상적인 사무실 건물 또는 실험실의 주변 조건은 23℃의 온도 및 대기압을 포함한다.
- [0027] "그래프팅 조건" 및 유사 용어는 가수분해성 불포화 실란이 2개가 서로 접촉 시 폴리올레핀에 그래프트, 즉 폴리올레핀에 추가되거나 조합되는 온도, 압력, 습도, 체류 시간, 교반 등을 의미한다. 그래프팅 조건은 실란 및 폴리올레핀의 특성과 촉매의 유무에 따라 달라질 수 있다.
- [0028] "촉매량(Catalytic amount)"은, 검출 가능한 수준에서, 바람직하게는 상업적으로 허용 가능한 수준에서 반응, 예컨대, 실란 화합물의 폴리올레핀으로의 그래프팅 또는 에틸렌-비닐실란 중합체 등의 가교를 촉진시키는데 필요한 촉매의 양을 의미한다.
- [0029] "가교된(Crosslinked)", "경화된(cured)" 및 이와 유사한 용어들은, 중합체가 물품으로 성형되기 전 또는 후에, 가교를 유도하는 처리가 실시되거나 또는 이에 노출되고, 90 중량 퍼센트 이하 (즉, 10 중량 퍼센트 이상의 겔 함량)의 자일렌 또는 테칼렌 추출물(extractables)을 갖는다는 것을 의미한다. 가교가 생성되는 공정의 상은 통상 "경화상(cure phase)"으로도 지칭되며, 공정 그 자체는 통상 "경화(curing)"라고 지칭된다.
- [0030] "가교성(Crosslinkable)", "경화성(curable)" 및 유사 용어는, 중합체가 물품으로 성형되기 전 또는 후에 경화 또는 가교되지 않고, 실질적인 가교를 유발하는 처리를 실시하거나 또는 이에 노출되지 않는 것을 의미하기는 하지만, 중합체는 이러한 처리를 실시 또는 이에 대한 노출(예컨대, 물에 대한 노출) 시 실질적인 가교를 유발 또는 촉진시킬 첨가제(들) 또는 작용기를 포함하기는 한다.
- [0031] "열가소성 중합체" 및 유사 용어는, 가열될 때 반복적으로 연화되어 유동화될 수 있고, 실온으로 냉각될 때 경질 상태로 되돌아갈 수 있는, 선형 또는 분지형 중합체를 의미한다. 본 발명의 맥락에서, 열가소성 중합체는 일반적으로 ASTM D638-72의 방법을 사용하여 10,000 psi(68.95 MPa) 초과인 탄성 계수를 갖는다. 또한, 열가소성 중합체는 연화된 상태로 가열될 때 임의의 소정의 형상의 물품으로 성형 또는 압출될 수 있다.
- [0032] "열경화성 중합체", "열경화성 중합체" 및 유사 용어는 일단 경화되면 중합체가 열에 의해 연화될 수 없는, 즉 더 성형될 수 없음을 의미한다. 일단 경화된 열경화성 중합체는 공간 네트워크 중합체이며 고도로 가교되어 단단한 3차원 분자 구조를 형성한다.
- [0033] "펠릿" 및 유사 용어는 통상적으로 분말 또는 과립 물질을 압축하거나 다이를 통해 용융물을 압출하는 동안 생성된 스트랜드를 절단하여 생성되는 작은 입자를 의미한다. 펠릿 모양과 크기는 매우 다양할 수 있다.
- [0034] "수분-가교성 중합체" 및 유사 용어는 습기에 노출 시 가교될 수 있는 중합체를 의미한다. 가교의 양 또는 정도는 무엇보다도 (1) 경화 조건, 예컨대, 온도, 물의 양 및 형태(배스(bath), 미스트 등), 체류 시간, 촉매의 유무 및 존재하는 경우 촉매의 종류 및 양 등 및 (2) 수분-경화성 중합체 그 자체에 따라 달라질 것이다. 가수분해성 실란기를 포함하는 폴리올레핀 중합체의 맥락에서, 가수분해성 실란기가 실란올기로 전환되고 알코올이 부산물로 형성되는 물에 노출 시 실란기가 먼저 가수분해된다. 이후, 실란올기는 축합 반응을 통해 가교된다. 통상적으로, 제1 단계와 제2 단계는 양쪽 모두 축합 촉매로 촉매된다.
- [0035] "용융 블렌딩"은 적어도 2개의 성분이 조합되거나 그렇지 않으면 함께 혼합되고, 성분 중 적어도 하나가 용융된 상태에 있는 공정이다. 용융 블렌딩은 하나 이상의 다양한 공지된 공정, 예컨대 배치 혼합, 압출 블렌딩, 압출 성형 등에 의해 달성될 수 있다. "용융 블렌딩된" 조성물은 용융 블렌딩의 공정을 통해 형성된 조성물이다.
- [0036] "코팅" 및 유사 용어는 임의의 방식으로, 예컨대, 도포된 물질 및 베이스 물질이 서로 접촉하도록, 하나의 물질, 즉 도포된 물질을 다른 물질, 즉 베이스 물질에 접촉, 증착, "염석(salting out)", 침전시키는 등의 도포를 의미한다. "코팅"은 또한 베이스 물질에 접촉되거나 증착되는 등의 도포된 물질을 지칭한다. 와이어 및 케이블의 맥락에서, 코팅은 통상적으로 와이어 또는 이전에 코팅된 와이어 또는 케이블, 예컨대 반도체 층, 또는 절연 층 또는 외부 보호 재킷 위에 압출되고 이와 접촉된 중합체이다.
- [0037] "발포" 및 유사 용어는 많은 포획된 기포가 있는 고체 또는 액체를 의미한다. 본 발명의 맥락에서, 고체 또는 액체에 포획된 기포는 통상적으로 발포제의 사용을 통해 생성된다. "비-발포" 및 유사 용어는 상당한 양의 포획된 기포가 없는 고체 또는 액체를 의미한다. 본 발명의 맥락에서, 비-발포는 발포제의 부재하에 생성되거나 발포제가 존재하는 경우, 이는 (즉, 발포제) 활성이 아니다. 본 발명의 맥락에서, "비-발포" 및 "고체"는 동의어로 사용된다.

- [0038] "발포제(foaming agent)" 및 유사 용어는 계면활성제 또는 발포제(blowing agent)와 같은 거품의 형성을 촉진하는 물질을 의미한다. 계면활성제는 소량으로 존재할 경우 액체의 표면 장력을 감소 시키거나 기포의 유착을 억제하여 이의 콜로이드 안정성을 증가시킨다. 발포제는 발포체의 기체 부분을 형성하는 기체이다.
- [0039] "과산화물-처리된" 및 유사 용어는 열가소성 중합체 또는 조성물이 단지 충분한 과산화물과 접촉되었고 중합체 또는 조성물의 레올로지를 개질시킬 조건 하에서만 접촉되었지만 중합체 또는 조성물이 더 이상 열가소성이 아닌 정도로 가교되는 정도까지는 아니도록 접촉되는 것을 의미한다.
- [0040] 열가소성 중합체
- [0041] 가열 시 연화되는 임의의 중합체는 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 열가소성 중합체이다. 이러한 중합체는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리염화비닐(PVC), 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 포함한다.
- [0042] 일 실시형태에서, 열가소성 중합체는 폴리올레핀이다. 본 발명의 실시예에 유용한 폴리올레핀 수지는 폴리올레핀 단독중합체 및 혼성중합체 양쪽 모두를 포함한다. 폴리올레핀 단독중합체의 예는 에틸렌 및 프로필렌의 단독중합체이다. 폴리올레핀 혼성중합체의 예는 에틸렌/알파-올레핀 혼성중합체 및 프로필렌/알파-올레핀 혼성중합체이다. 알파-올레핀은 바람직하게는 C3-20 선형, 분지형 또는 환형 알파-올레핀이다(프로필렌/알파-올레핀 혼성중합체의 경우, 에틸렌은 알파-올레핀으로 간주된다). C3-20 알파-올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센을 포함한다. 알파-올레핀은 또한 3-사이클로헥실-1-프로펜(알릴 사이클로헥산) 및 비닐 사이클로헥산과 같은 알파-올레핀을 생성하는 환형 구조, 예컨대 사이클로헥산 또는 사이클로펜탄을 함유할 수 있다. 용어의 고전적인 의미에서는 알파-올레핀이 아니지만, 본 발명의 목적을 위해, 노르보르넨(norbornene) 및 관련 올레핀과 같은 특성의 환형 올레핀은 알파-올레핀이고, 상기 기재된 알파-올레핀의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 마찬가지로, 스티렌 및 이의 관련 올레핀(예를 들어, 알파-메틸스티렌 등)은 본 발명의 목적상 알파-올레핀이다. 예시적인 폴리올레핀 공중합체는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥텐, 에틸렌/스티렌 등을 포함한다. 예시적인 삼원공중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥텐, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥텐 및 에틸렌/부텐/스티렌을 포함한다. 공중합체는 랜덤 또는 블록형일 수 있다.
- [0043] 폴리올레핀은 수지는 또한 할로젠 및/또는 불포화 에스테르 또는 산과 같지만 이에 한정되지 않는 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 다수의 이들 작용화된 폴리올레핀은 주지되어 있고 종래의 고압 기술에 의해 제조될 수 있다. 염소는 통상적인 할로젠(예컨대, PVC)이며, 불포화 에스테르는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 또는 비닐 카르복실레이트일 수 있다. 알킬기는 1 내지 8개의 탄소 원자 및 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 카르복실레이트기는 2 내지 8개의 탄소 원자 및 바람직하게는 2 내지 5개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 에스테르 공단량체에 기인한 공중합체의 부분은, 공중합체의 중량을 기준으로, 1 내지 최대 50 중량%의 범위일 수 있다. 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예는 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트이다. 비닐 카르복실레이트의 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트 및 비닐 부타노에이트이다. 불포화 산의 예는 아크릴산 또는 말레산을 포함한다.
- [0044] 본 발명의 실시예에 유용한 에틸렌성 중합체의 예는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE); 중간 밀도 폴리에틸렌(MDPE); 저밀도 폴리에틸렌(LDPE); 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE), 예컨대, The Dow Chemical Company에 의한 FLEXOMER™ 에틸렌/1-헥센 폴리에틸렌; 균질하게 분지된(homogeneously branched), 선형 에틸렌/알파-올레핀 공중합체(예컨대, Mitsui Petrochemicals Company Limited 사의 TAFMER™ 및 DEX-플라스토머 사의 EXACT™); 균질하게 분지된, 실질적으로 선형 에틸렌/알파-올레핀 중합체(예컨대, The Dow Chemical Company 사로부터 입수 가능한 AFFINITY™ 폴리올레핀 플라스토머 및 ENGAGE™ 폴리올레핀 엘라스토머); 및 에틸렌 블록 공중합체(또한 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 INFUSE™)를 포함한다. 실질적으로 선형 에틸렌 공중합체는 미국 특허 제5,272,236호; 제5,278,272호 및 제5,986,028호에 더욱 충분히 기재되어 있고, 에틸렌 블록 공중합체는 미국 특허 제7,579,408호; 제7,355,089호; 제7,524,911호; 제7,514,517호; 제7,582,716호 및 제7,504,347호에 더욱 충분히 기재되어 있다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 사용하기 위해 특히 흥미로운 올레핀성 혼성중합체는, LDPE, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 HDPE이다. 이들 에틸렌성 공중합체는 DOWLEX™, ATTANE™ 및 FLEXOMER™와 같은 상표 하에 The Dow Chemical

Company; PETROTHENETM와 같은 상표 하에 Equistar/LyondellBasell, NOVAPOLTM 및 SCLAIRTM와 같은 상표 하에 Nova Chemical Company; 및 EXCEEDTM, EXACTTM 및 ENABLETM와 같은 상표 하에 ExxonMobil Chemical Company를 포함하는 다수의 상이한 공급처로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0046] 본 발명의 실시예에 유용한 폴리올레핀은 또한 프로필렌, 부텐 및 다른 알켄계 공중합체, 예컨대, 프로필렌으로부터 유도된 대다수의 단위 및 다른 알파-올레핀(에틸렌을 포함함)으로부터 유도된 소수의 단위를 포함하는 공중합체를 포함한다. 본 발명의 실시예에 유용한 예시적인 프로필렌 중합체는 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한 VERSIFYTM 중합체 및 ExxonMobil Chemical Company에서 입수 가능한 VISTAMAXXTM 중합체를 포함한다.

[0047] 열가소성 중합체, 특히 열가소성 폴리올레핀 중합체는 통상적으로 입방 센티미터당 0.856, 또는 0.865, 또는 0.870 내지 0.975, 또는 0.950, 또는 0.920 그램(g/cm³)의 밀도를 갖는다. 밀도는 ASTM D-792의 절차에 따라 측정된다.

[0048] 열가소성 중합체, 특히 열가소성 올레핀 중합체는 통상적으로 10분당 0.01, 또는 0.1, 또는 0.5 내지 1,000, 또는 100, 또는 10, 또는 1.0 그램(g/10분)의 용융 지수를 갖는다. 에틸렌계 중합체의 용융 지수는 ASTM D-1238(190°C/2.16 kg)의 절차로 측정되고 프로필렌계 중합체의 용융 지수는 ASTM D-1238(230°C/2.16 kg) 절차로 측정된다.

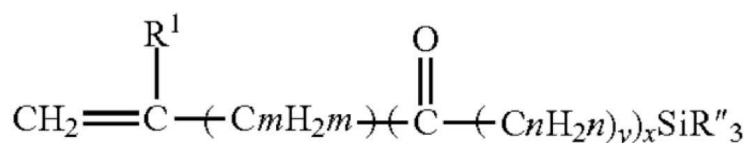
[0049] 임의의 상기 올레핀성 중합체의 블렌드도 본 발명에서 사용될 수 있으며, 올레핀 중합체는 바람직한 모드에서 본 발명의 올레핀 중합체가 블렌드의 열가소성 중합체 성분의 적어도 약 50, 바람직하게는 적어도 약 75 및 더 바람직하게는 적어도 약 80 중량 퍼센트를 구성할 정도로 하나 이상의 다른 열가소성 중합체와 블렌딩 또는 희석될 수 있다. 덜 바람직한 모드에서 그리고 추구할 수 있는 다른 특성에 따라, 올레핀 중합체 함량은 열가소성 중합체 성분의 50% 미만일 수 있다. 일 실시형태에서, 열가소성 중합체는 임의의 올레핀 중합체가 부족하거나 없다.

[0050] 본 발명의 조성물 중, 즉, 열가소성 중합체, 수분-경화성 폴리올레핀, 수분 축합 촉매 및 발포제의 용융 블렌드 중의 열가소성 중합체의 양은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 55, 또는 60 또는 70 중량 퍼센트(중량%)이다. 조성물 중의 열가소성 중합체의 최대량은 통상적으로 조성물의 중량을 기준으로 94.98, 또는 90, 또는 85 또는 80 중량%를 초과하지 않는다.

[0051] 수분 경화성 폴리올레핀

[0052] 본 발명의 실시예에 사용되는 수분 경화성 폴리올레핀은 실란 작용기를 갖는 폴리올레핀이다. 실란 작용기는 공중합 및/또는 그래프팅을 통해 폴리올레핀 내로 또는 폴리올레핀 상에 도입될 수 있다.

[0053] 올레핀, 예컨대, 에틸렌과 효과적으로 공중합, 또는 올레핀 중합체에 그래프트하고 가교하는 임의의 실란이 본 발명의 실시예에 사용될 수 있으며, 하기 화학식으로 기재되는 것은 예시적인 것이다:



[0054]

[0055] 상기 식에서, R₁은 수소 원자 또는 메틸기이고; x 및 y는 0 또는 1인데, 단 x가 1이고, y가 1인 경우; m 및 n은 독립적으로 0 내지 12(한계값 포함), 바람직하게는 0 내지 4의 정수이고, 각각의 R''은 독립적으로 가수분해성 유기기, 예컨대, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기(예컨대, 메톡시, 에톡시, 부톡시), 아릴옥시기(예컨대, 페녹시), 아랄옥시기(예컨대, 벤질옥시), 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 지방족 아크릴옥시기(예컨대, 포르밀옥시, 아세틸옥시, 프로파노일옥시), 아미노 또는 치환된 아미노기(알킬아미노, 아릴아미노), 또는 1 내지 6개(한계값 포함)의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기인데, 단 3개의 R 기 중 하나 이하가 알킬이다. 이러한 실란은 반응기, 예컨대, 고압 공정 중에 올레핀과 공중합될 수 있다. 이러한 실란은 또한 주형 또는 성형 작업 이전 또는 도중에, 적합한 양의 유기 과산화물의 사용에 의해 적합한 올레핀 중합체로 그래프트될 수 있다. 추가적인 성분, 예컨대 열 및 광 안정화제, 안료 등도, 또한 제제에 포함될 수 있다. 또한 머캅토프로필 트리알콕시실란과 같은 자유 라디칼 공정을 통해 중합체 중의 불포화를 추가하는 실란도 포함된다.

- [0056] 적합한 실란은 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 감마-(메트)아크릴옥시 알릴기와 같은 에틸렌성으로 불포화된 히드로카르빌기 및 예를 들어, 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시 또는 히드로카르빌아미노기와 같은 가수분해성기를 포함하는 불포화 실란을 포함한다. 가수분해성기의 예는 메톡시, 에톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로피오닐옥시, 및 알킬 또는 아릴아미노기를 포함한다. 바람직한 실란은 중합체로 그래프트되거나, 또는 다른 단량체들(예컨대, 에틸렌 및 아크릴레이트)와 함께 반응기-내에서 공중합될 수 있는 불포화 알콕시 실란이다. 이들 실란 및 이들의 제조 방법은 Meverden 등에 허여된 미국 특허 제5,266,627호에 더욱 충분히 기재되어 있다. 비닐 트리메톡시 실란(VTMS), 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리아세톡시 실란, 감마-(메트)아크릴옥시 프로필 트리메톡시 실란 및 이들 실란의 혼합물이, 본 발명의 실시에서 사용되는 수분 경화성 중합체의 실란 작용기의 바람직한 원천이다.
- [0057] 수분 경화성 중합체 중의 실란 작용기의 양은 중합체의 특성, 실란, 공정 또는 반응기 조건, 그래프팅 또는 공중합 효율, 궁극적인 응용 및 유사한 인자들에 따라 널리 변화될 수 있으나, 통상적으로 중합체는 적어도 0.5, 바람직하게는 적어도 0.7 중량 퍼센트를 함유한다. 편리성 및 경제성에 대한 고려는 수분 경화성 중합체 중의 실란 작용기의 최대량에 대한 두 가지 주요 제한이며, 통상적으로 이러한 작용기의 최대량은 5 중량 퍼센트를 초과하지 않으며, 바람직하게는 3 중량 퍼센트를 초과하지 않는다.
- [0058] 실란은 통상적으로 자유 라디칼 개시제, 예컨대, 과산화물 또는 아조 화합물의 존재 하에 임의의 종래 방법에 의해 또는 전리 방사선 등에 의해 중합체에 그래프트된다. 유기 개시제, 예컨대 퍼옥사이드 개시제, 예를 들어, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산, 라우릴 퍼옥사이드, 및 tert-부틸 퍼아세테이트 중 어느 하나가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 2,2-아조비스이소부티로니트릴이다. 개시제의 양은 달라질 수 있으나, 통상적으로 수지 100당 적어도 0.01, 바람직하게는 적어도 0.03 부(parts per hundred resin, phr)의 양으로 존재한다. 통상적으로, 개시제는 0.15 phr를 초과하지 않고, 바람직하게는 이는 약 0.10 phr를 초과하지 않는다. 실란 화합물 대 개시제의 중량비는 또한 넓게 다양할 수 있으나, 통상적인 실란:개시제 중량비는 10:1 내지 500:1, 바람직하게는 18:1 내지 250:1이다. 수지 100당 부 또는 phr로 사용되는, "수지"는 올레핀성 중합체를 의미한다.
- [0059] 임의의 종래의 방법은 실란을 폴리올레핀 중합체에 그래프팅하는 데 사용될 수 있지만, 하나의 바람직한 방법은 반응기 압출기, 예컨대 버스 니더(BUSSTM kneader)의 제1 상에서, 개시제와 함께 상기 2개를 블렌딩하는 것이다. 그래프팅 조건은 달라질 수 있지만, 용융 온도는 개시제의 체류 시간 및 반감기에 따라서, 통상적으로 160 내지 260℃, 바람직하게는 190 내지 230℃이다.
- [0060] 비닐 트리알콕시실란과 올레핀 및 다른 단량체와의 공중합은, 올레핀 단독중합체 및 비닐 아세테이트 및 아크릴레이트와의 공중합체의 제조에 사용되는 고압 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 조성물 중, 즉, 열가소성 중합체, 수분-경화성 폴리올레핀, 수분 축합 촉매 및 발포제의 용융 블랜드 중의 수분 경화성 중합체의 양은 통상적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 5 또는 10 중량 퍼센트(중량%)이다. 조성물 중의 수분 경화성 중합체의 최대량은 통상적으로 조성물의 중량을 기준으로 44.98, 또는 40, 또는 35, 또는 30 또는 25 중량%를 초과하지 않는다.
- [0062] 올레핀 중합체, 특히 실란 함유 에틸렌 중합체는 입방 센티미터당 0.856, 또는 0.870, 또는 0.900 내지 0.925, 또는 0.950, 또는 0.975 그램(g/cm³)의 밀도를 갖는다. 밀도는 ASTM D-792의 절차에 따라 측정된다. 이들은, 예컨대, 비닐-트리메톡시실란은 0.25 또는 0.75 또는 1.25 내지 1.57 또는 2.25 또는 3 중량% 실란을 함유한다.
- [0063] 올레핀 중합체, 특히 에틸렌 중합체는 통상적으로 10분당 0.01, 또는 0.1, 또는 0.5 내지 1,000, 또는 100, 또는 10, 또는 1.0 그램(g/10분)의 용융 지수를 갖는다. 에틸렌계 중합체의 용융 지수는 ASTM D-1238(190℃/2.16 kg)의 절차로 측정되고 프로필렌계 중합체의 용융 지수는 ASTM D-1238(230℃/2.16 kg) 절차로 측정된다.
- [0064] 일 실시형태에서, 열가소성 중합체의 용융 지수는 수분 경화성 중합체의 용융 지수 미만이다. 일 실시형태에서, 열가소성 중합체의 용융 지수는 수분 경화성 중합체의 용융 지수의 90, 또는 80, 또는 70, 또는 60, 또는 50, 또는 40, 또는 30, 또는 20, 또는 10 퍼센트 미만이다. 두 중합체 간의 용융 지수 차이는 두 중합체의 양호한 혼합을 촉진한다.
- [0065] 수분 축합 촉매
- [0066] 수분 축합 촉매 또는 단순 가교 결합 촉매는 루이스 및 브뢴스테드 산과 염기를 포함한다. 루이스 산은 루이스

염기로부터 전자쌍을 받아들이 수 있는 화학종이다. 루이스 염기는 전자쌍을 루이스 산에 줄 수 있는 화학종이다. 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 루이스 산은 주석 카르복실레이트, 예컨대 디부틸 주석 디라우레이트(DBTDL), 디메틸 히드록시 주석 올레이트, 디옥틸 주석 말레이트, 디-n-부틸 주석 말레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디옥토에이트, 제1 주석 아세테이트, 제1 주석 옥토에이트, 및 다양한 다른 유기-금속 화합물, 예컨대 납 나프테네이트, 아연 카프틸레이트 및 코발트 나프테네이트를 포함한다. DBTDL은 바람직한 루이스 산이다. 본 발명의 실시예에 사용될 수 있는 루이스 염기는 1차, 2차 및 3차 아민을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0067] 본 발명의 실시예에 사용되는 가교 촉매의 최소량은 촉매량이다. 통상적으로 이 양은 실란-작용화된 폴리올레핀 및 촉매의 조합 중량의 적어도 0.01, 바람직하게는 적어도 0.02, 더욱 바람직하게는 적어도 0.03 중량 퍼센트(중량%)이다. 조성물 중의 가교결합 촉매의 최대량에 대한 유일한 제한은, 경제성 및 실용성에 의해 부여되거나(예컨대, 수익 체감(diminishing returns)), 통상적으로 일반적인 최대량은 수분 경화성 중합체 및 촉매의 조합 중량의 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만을 포함한다.

[0068] 실란 가교 촉매는 통상적으로 마스터배치 형태로 열가소성 중합체 및/또는 수분 경화성 중합체에 첨가되지만, 본 발명의 조성물의 다른 중합체에 대한 첨가 방식이 무엇이든, 이는 열가소성 중합체와 수분 경화성 중합체의 용융 블렌딩 동안에 존재한다. 이 용융 블렌딩은 표준 기술 및 장비, 예컨대, 내부 배치 믹서, 반응-압출기 등을 사용하여 수행된다.

[0069] 발포제

[0070] 본 발명의 실시예에 사용되는 발포제는 통상적으로 발포제이다. 적합한 발포제는 다양한 저비점 클로로플루오로카본, 플루오로카본 및 탄화수소, 이산화탄소, 질소 등과 같은 물리적 발포제를 포함한다. 지구 온난화 및 오존-고갈 가능성이 낮거나 0인 플루오로카본 및 탄화수소가 물리적 발포제 중에서 선호된다. 열가소성 중합체 및 수분-경화성 폴리올레핀이 용융 블렌딩되는 조건에서 분해되거나 반응하지 않는 화학 발포제는 또한 유용하다. 이러한 화학 발포제는 발포 단계(용융 블렌딩 단계 이후) 동안 분해된다. 일반적인 화학 발포제는 아조디카르보나미드(ADC)이다. 화학적 발포제는 또한 하나 이상의 물리적 발포제, 예컨대 이산화탄소, 공기, 질소 또는 아르곤과 조합하여 사용될 수 있다.

[0071] 본 발명의 실시예에 사용된 발포제의 최소량은 조성물, 즉, 열가소성 중합체, 수분 경화성 중합체, 촉매 및 발포제의 중량을 기준으로 통상적으로 적어도 0.02, 바람직하게는 적어도 0.04 및 더 바람직하게는 적어도 0.05 중량 퍼센트(중량%)이다. 조성물 중의 발포제의 최대량에 대한 유일한 제한은 경제성 및 실용성에 의해 부여되거나(예컨대, 수익 체감(diminishing returns)), 통상적으로 일반적인 최대치는 조성물의 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만 및 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만을 포함한다는 것이다.

[0072] 일 실시형태에서, 계면활성제는 또한 발포제의 생성에 사용된다. 본 발포제를 만드는 데 다양한 실리콘 계면활성제가 사용될 수 있다. 이러한 실리콘 계면활성제의 예는 상표명 TEGOSTAB™(Th. Goldschmidt and Co.), NIAx™(GE OSi Silicones) 및 DABCO™(Air Products and Chemicals, Inc.) 하에 상업적으로 입수 가능하다. 예를 들어, DABCO™ DC 5160은 Air Products and Chemicals, Inc.로부터 입수 가능한 적합한 실리콘 계면활성제이다. 사용되는 계면 성제의 양은 사용되는 특정 응용 및 계면활성제에 따라 다소 달라질 수 있지만 일반적으로 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2.0 중량%일 수 있다.

[0073] 충전제 및 첨가제

[0074] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 충전제 및/또는 첨가제를 포함할 수 있다. 존재하는 충전제의 양은 바람직하게는 수분 경화된 조성물의 기계적 및/또는 화학적 특성의 허용할 수 없을 정도로 큰 분해를 야기하는 양을 초과하지 않아야 한다. 통상적으로, 존재하는 충전제의 양은 조성물의 중량을 기준으로 2 내지 35, 바람직하게는 5 내지 20 중량 퍼센트(중량%)이다. 대표적인 충전제는 강화제로서 또는 UV 안정화를 위해 카울린 점토, 수산화 마그네슘, 실리카, 탄산 칼슘 및 카본 블랙을 포함한다. 충전제는 난연제 특성을 가질 수 있거나 혹은 갖지 않을 수도 있다. 충전제가 존재하는 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 충전제는 그렇지 않으면 충전제가 실란 경화 반응을 방해할 수 있는 임의의 경향을 방지하거나 지연시키는 물질로 코팅된다. 스테아르산은 그러한 충전제 코팅의 예시이다. 충전제 및 촉매는 임의의 바람직하지 않은 상호작용 및 반응을 피하기 위해 선택되며, 이 선택은 당업자의 기술 범위 내에 있다.

[0075] 본 발명의 조성물은 또한 첨가제 예컨대, 예를 들어, 항산화제(예컨대, 힌더드 페놀, 예컨대, 예를 들어, Ciba

Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 IRGANOX™ 1010), 포스파이트(예컨대, Ciba Specialty Chemicals로부터 입수 가능한 IRGAFOS™ 168), UV 안정화제, 점착 첨가제, 광 안정화제(예컨대, 힌더드 아민), 가소제(예컨대, 디옥틸프탈레이트 또는 에폭시화 대두유), 금속 불활성화제, 스코치 억제제, 이형제, 점착제(예컨대, 탄화수소 점착제), 왁스(예컨대, 폴리에틸렌 왁스), 핵형성제(예컨대, Milliken Chemicals로부터 입수 가능한 HYPERFORM™ HPN-20E 및 DowDuPont으로부터 입수 가능한 PTFE), 가공 조제(예컨대 오일, 스테아르 산과 같은 유기산, 유기산의 금속염), 오일 증량제(예컨대, 파라핀 오일 및 미네랄 오일), 착색제 또는 안료가 본 발명의 조성물의 원하는 물리적 또는 기계적 특성을 방해하지 않는 정도의 착색제 또는 안료를 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 당업자에게 공지된 양으로 사용된다.

[0076] 배합 및 제조

[0077] 열가소성 중합체, 수분 경화성 중합체, 촉합 촉매, 발포제 및 선택적인 충전제 및 첨가제의 배합은 당업자에게 공지된 표준 수단에 의해 수행될 수 있다. 배합 장비의 예는 내부 배치 혼합기, 예컨대 BANBURY™ 또는 BOLLING™ 내부 혼합기이다. 대안적으로, 연속적 단일 또는 이축 스크류 혼합기 또는 압출기, 예컨대 FARREL™ 연속 혼합기, WERNER AND PFLEIDERER™ 이축 스크류 혼합기, 또는 BUSS™ 혼련 연속 압출기가 사용될 수 있다. 이용되는 혼합기의 유형 및 혼합기의 작동 조건은 조성물의 특성, 예컨대 점도, 발포체 밀도, 체적 저항률(volume resistivity) 및 압출된 표면 평활도(surface smoothness)에 영향을 줄 것이다.

[0078] 조성물의 성분은 혼합물을 완전히 균질화시키기에 충분하지만 물질이 겔화되거나 거품을 일으키기에는 불충분한 온도 및 시간 동안 혼합된다. 촉매 및/또는 발포제는 통상적으로 실란-그래프트된 올레핀 중합체에 첨가되지만, 첨가제가 있는 경우 첨가제 전, 동시에 또는 후에 첨가될 수 있다. 통상적으로, 성분들은 용융-혼합 장치에서 함께 혼합된다. 이후, 혼합물은 발포되고 최종 물품으로 성형된다. 일 실시형태에서, 혼합물은 먼저 펠릿화되고, 그 다음 레올로지-개질 단계를 거친 다음 발포된다. 배합 및 물품 제조의 온도는 실란-그래프트된 올레핀 중합체의 용점보다 높지만 250℃ 미만이어야 한다.

[0079] 일부 실시형태에서, 촉매, 발포제 및 첨가제 중 하나 또는 양쪽 모두는 사전-혼합된 마스터배치로서 첨가된다. 이러한 마스터배치는 일반적으로 촉매, 발포제 및/또는 첨가제를 비활성 플라스틱 수지, 예컨대, 저밀도 폴리에틸렌에 분산시킴으로써 형성된다. 마스터배치는 간편하게는 용융 배합 방법에 의해 형성된다.

[0080] 일 실시형태에서, 하나 이상의 성분은 배합 전에 건조되고, 또는 성분의 혼합물은 배합 후에 건조되어 성분, 예컨대, 충전제에 존재하거나 또는 이와 조합된 수분으로부터 유발될 수 있는 잠재적인 스코치를 감소시키거나 또는 제거한다.

[0081] 본 발명의 일 실시형태에서, 발포체 구조는 폐쇄 셀 구조이고, 발포체 밀도는 중합체 시스템의 유형에 의존한다. 발포 수준은 최종 발포체 제품의 원하는 기계적 및 / 또는 기타 특성에 따라 1 내지 90%, 1 내지 70%, 1 내지 50%, 1 내지 40% 또는 그 이하로 다양할 수 있다. 발포체 셀 크기는 또한 예컨대, 0.03, 또는 0.02, 또는 0.01, 또는 0.005 밀리미터(mm) 이하로 다양할 수 있다.

[0082] 제조 물품

[0083] 일 실시형태에서, 본 발명의 발포 조성물은 공지된 방법에 의해(예를 들어, 미국 특허 제5,246,783호 및 제4,144,202호에 기재된 장비 및 방법을 사용하여) 보호 재킷 또는 절연층으로서 케이블에 도포될 수 있다. 통상적으로, 조성물은 케이블-코팅 다이가 장착된 반응기-압출기에서 제조되고, 조성물의 성분이 제형화된 후, 케이블이 다이를 통해 인출됨에 따라 조성물이 케이블 위로 압출된다. 경화는 반응기-압출기 내에서 개시될 수 있다.

[0084] 필요하지 않거나 바람직하지는 않지만, 성형된 물품은 승온 및 외부 수분 중 하나 또는 양쪽 모두에 노출될 수 있고, 승온인 경우, 이는 통상적으로 물품이 원하는 정도의 가교에 도달하도록 되는 시간 동안 주변 온도와 중합체의 용점 이하 사이이다. 임의의 성형 후 경화의 온도는 0℃ 초과이어야 한다.

[0085] 본 발명의 중합체 조성물로부터 제조될 수 있는 다른 제조 물품은 섬유, 리본, 시트, 테이프, 튜브, 파이프, 바람막이 재료, 썰, 개스킷, 호스, 발포체, 신발류 및 벨로우즈를 포함한다. 이들 물품은 공지된 장비 및 기술을 사용하여 제조될 수 있다.

[0086] 본 발명은 하기 실시예 전체에서 더욱 충분히 설명된다. 달리 기재된 바 없는 경우, 모든 부 및 백분율은 중량

기준이다.

- [0087] 실시예
- [0088] 시험 방법
- [0089] 밀도에 대해 측정되는 샘플을 ASTM D 1928에 따라 제조한다. 샘플을 374°F(190℃) 및 30,000 psi에서 3분간 가압한 다음 70°F(21℃) 및 30,000 psi에서 1분간 가압한다. 밀도 측정을 샘플 가압 1시간 내에 ASTM D792, 방법 B를 이용하여 수행한다.
- [0090] 용융 지수 또는 I2를 ASTM D 1238, 조건 190℃/2.16 kg에 따라 에틸렌계 중합체에 대해 측정하고, 10분당 용출된 그램(g/10분)으로 보고한다. 용융 유속 또는 MFR을 ASTM D 1238, 조건 230℃/2.16 kg에 따라 프로필렌계 중합체에 대해 측정하고, g/10분으로 보고한다.
- [0091] 인장 및 연신율을 ISO 527-2, 시편 유형 5A에 따라 측정하였다.
- [0092] 동적 진동 전단(DOS: Dynamic Oscillatory Shear) 레올로지(주파수 스윙 100-0.1 rad/s)를 190℃에서 비교예에 대해(비 개질 베이스 수지의 펠릿으로 성형된 플라크 및 발포체를 함유하지 않은 과산화물-처리된 중합체 물질에 대해) 측정하였고, 그리고 경화 단계 후 펠릿으로부터 성형된 플라크 및 어떠한 발포체도 함유하지 않는 물질로부터 본 발명의 실시예에 대해 측정하였다.
- [0093] 와이어 평활도 시험: 전도체 재킷의 표면 평활도를 SURFTEST™ SV-400 시리즈 178 표면 텍스처 측정 장비를 통해 ANSI 1995에 따라 측정한다. 와이어 샘플을 V-블록에 놓고, 스타일러스(stylus)(10 urn)를 특정 출발 위치까지 낮춘다(약 1 그램의 힘이 와이어에 가해짐). 초당 2 밀리미터의 고정된 속도에서, 스타일러스를 가로 방향으로 움직여서 측정한다. 1개 와이어 샘플당 4개의 관독값 및 4개의 샘플을 시험하고, 그 후에 이들을 평균내어, 그 값을 μ -인치로 보고한다.
- [0094] 발포체 밀도를 ASTM D-792에 따라 측정한다.
- [0095] 발포체 수준은 발포의 백분율이다. 발포 재킷을 와이어에서 박리하고 그 밀도를 ASTM D-792에 따라 측정한다. 발포 백분율을 하기 물질 섹션에 기재된대 바와 같이 순수 수지(즉, 비 발포 및 비 과산화 처리된 수지)와 비교하여 밀도 손실 백분율로 계산한다.
- [0096] 물질
- [0097] DFH 2065는 밀도가 0.920 g/cm³이고 용융 지수가 0.65 g/10분(190℃/2.16 kg)인 과립 형태의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이다.
- [0098] DFNA 2065는 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한, 밀도가 0.920 g/cm³이고 용융 지수가 0.65 g/10분(190℃/2.16 kg)인 펠릿 형태의 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)이다.
- [0099] DFNA-4580은 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한, 밀도가 0.945 g/cm³이고 용융 지수가 0.8 g/10분인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이다.
- [0100] DOWLEX™ GM 8480F는 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한, 밀도가 0.917 g/cm³이고 용융 지수가 3 g/10분(190℃/2.16 kg)인 LLDPE이다.
- [0101] SI-LINK™ DFDA-5451는 The Dow Chemical Company로부터 입수 가능한, 밀도가 0.922 g/cc이고 용융 지수(MI)가 1.5 g/10분인 에틸렌과 1.5% 비닐 트리메톡시 실란(VTMS)의 공중합체이다.
- [0102] SI-LINK™ DFDB-5480 NT 촉매 마스터배치는 저밀도 폴리에틸렌(0.925 g/cc, 3.0 g/10분의 MI)과 1.7 중량% 디부틸 주석 디라우레이트를 함유한다.
- [0103] SI-LINK™ DFDA-5481 NT 촉매 마스터배치는 DFH-2065와 2.6 중량% 디부틸 주석 디라우레이트를 함유한다.
- [0104] BI 0340 마스터배치는 선형 저밀도 폴리에틸렌(0.924 g/cc, 20 g/10분 MI)과 49 중량 % 아조디카르보아미드 발포체를 함유한다. 이 발포체 마스터배치는 DowDuPont에서 생산한다.
- [0105] AXELERON™ GP A-0037 BK CPD 카본 블랙 마스터배치는 1.18 g/cc의 밀도를 가지며 LLDPE 및 45 중량% 카본 블랙

을 함유한다. 마스터배치는 DowDuPont로부터 입수 가능하다.

[0106] TRIGONOX™ 101은 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시) 헥산의 화학명을 갖고 Akzo Nobel N.V.에서 입수 가능한 유기 과산화물이다.

[0107] 절차

[0108] 과산화물-개질된 LLDPE 용융 혼합/용융 배합: 수지 배치를 캡 블레이드가 장착된 250 cc BRABENDER™ 모델 예비 혼합기/측정 헤드 실험실 전기 배치 믹서를 사용하여 제조하였다. BRABENDER™ 혼합기/측정 헤드는 혼합기 블레이드 구성에 따라 용량이 250 밀리리터(ml)인 2개의 가열 영역으로 구성된 3-피스 디자인이다. 배치당 혼합된 제형은 280 그램(g)의 수지, 0.15 g의 과산화물(TRIGONOX™ 101) 및 1.5 g의 발포제 마스터배치(MB)이다. 각 혼합 실행은 블레이드가 분당 20 회전(rpm)으로 회전하는 동안 먼저 LLDPE 수지를 혼합 용기에 추가함으로써 시작하였다. 양쪽 구역에 대한 공정 온도 설정점은 130℃였다. 과산화물을 활성화하기 위해 온도를 200℃로 증가시켰다. 모든 과산화물이 반응했음을 나타내는 토크 판독값이 안정된 후 온도를 130℃로 낮추고 일단 도달되면 발포제를 첨가하였다. 혼합 주기의 지속기간은 25분이었다. 이후, 용융된 물질을 수집하여 2개의 MYLAR™ 폴리에스테르 시트 사이에 놓고 실온에서 압축 성형하여 평평한 팬케이크를 만든 다음 와이어라인 압출을 위해 작은 조각으로 절단하였다.

[0109] LLDPE와 실란-LDPE 공중합체의 블렌드: 실란 공중합체 DFDA-5451을 130℃의 온도에서 250 cc BRABENDER™ 믹싱 보울에서 LLDPE, 주석 촉매 마스터배치 DFDA-5481(2.6 % DBTDL) 및 아조디카르본아미드 마스터배치와 용융 블렌딩하기 전에 먼저 건조하였다. 이후, 블렌드를 와이어라인 압출기로 공급하기 위해 펠릿화하였다. 이후, 펠릿을 압출 발포 전에 14일 동안 습도 챔버에서 경화시켰다. 습도 챔버 조건을 50℃ 및 75% 습도로 설정하였다.

[0110] 미니-와이어라인 압출: 와이어 샘플을 벽 두께가 30 밀리인 14 게이지 구리 와이어의 미니-와이어 라인에서 압출하였다. 스크류 속도를 70 rpm으로, 테이크-오프(take-off) 속도를 분당 13.5 피트(ft/min)로 설정하였다. 압출기 온도 프로파일을 구역 1, 2, 3 및 4에서 각각 180/190/200/190℃로 설정하였다.

[0111] 인장 및 연신율 측정: 6 인치 길이의 와이어에서 구리 도체를 제거하여 인장 시편을 제조하였다. 와이어 샘플을 50%(+/-5%) 상대 습도(RH)로 73.4°F(+/- 3.6°F)의 제어된 환경에서 48시간 동안 먼저 컨디셔닝하였다. 인장 테스트를 분당 20 인치 톱(jaw) 분리 속도를 사용하는 INSTRON™ Renew 4201 65/16 및 4202 65/16 장치에서 수행하였다.

[0112] 화합물 제형은 표 1에 보고되어 있다.

표 1

표 1

화합물 제형

샘플 설명	CE-1	CE-2	CE-3
DFNA-2065(LLDPE, 0.920 밀도, 0.65 MI)	100	99.50	99.45
TRIGONOX™ 101 과산화물			0.05
BI 0340(45% 아조디카르본아미드 MB)		0.50	0.50
합계	100	100	100

샘플 설명	IE-1 중량%	IE-2 중량%
DFH 2065 LLDPE(0.920 밀도, 0.65 MI)	84.5	74.5
DFDA-5451(LDPE VTMS 공중합체)	10.0	20.0
DFDA-5481(주석 디라우레이트 촉매 MB)	5.0	5.0
BI 0340(45% 아조디카르본아미드 MB)	0.5	0.5
합계	100	100

[0113]

[0114] 레올로지

[0115] 표 2 및 도 1 및 2에서, 초당 100 라디안(rad/s)으로 나타낸 바와 같이, 본 발명의 블렌드는 낮은 전단 속도에서 더 높은 점도를 나타내며, 이는 용융 강도 증가를 나타내며, 전체 조성물의 균일한 과산화물 처리를 통해 달성되는 것보다 더 높은 것이다. 이와 반대로, 더 낮은 점도가 가공성을 위해 바람직한 높은 전단 속도에서, 본 발명의 화합물의 점도는 500 ppm의 그러한 낮은 과산화물 수준에서도 과산화물-처리된 조성물보다 상당히 영향을 받지 않고 더 낮다. 과산화물의 양을 증가시키면 점도를 실질적으로 증가시킨다. 용융 강도를 높이기 위한 이러한 접근법은 특히 HDPE 및 폴리프로필렌(PP)과 같은 용융 강도가 더 낮은 물질을 발포하는 데 유용할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 화학적 발포제의 분해에 직면하면서 과산화물 분해를 확보하기 위해 높은 용융 온도를 달성해야 하는 필요성과 관련된 문제를 제거하므로 과산화물 접근 방식에 비해 장점이 있으므로 2-단계 배합 공정이 필요하다. 대조적으로, 본 발명의 방법은 본질적으로 제한되지 않으며, 경화 단계가 펠릿화된 물질에서, 즉, 후-배합이 일어나기 때문에 양호한 용융 혼합에 간편한 온도 및 발포제의 분해 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 배합을 가능하게 한다.

표 2

표 2
레올로지 분석

주파수(rad/sec)	비 개질 수지	과산화물 개질 수지	10% 수분 경화 중합체와의 블렌드	20% 수분 경화 중합체와의 블렌드
1.00E+02	9.16E+02	1.03E+03	7.60E+02	8.30E+02
1.00E-01	1.88E+04	4.12E+04	6.59E+04	1.44E+05
점도비(V0.1/V100)	20.5	40.2	86.8	173.5

[0116]

[0117] 표 3은 발포제의 동일한 로딩에서, 본 발명의 실시예(IE) IE-1 및 IE-2의 본 발명의 블렌드는 비 개질 시스템뿐만 아니라 과산화물-개질 시스템(비교 실시예(CE)) 양쪽 모두에 비해 동등 이상의 발포 수준을 달성함을 보여준다. 또한, 동등 발포 수준(IE-1 대 CE-2)의 경우; 본 발명의 블렌드는 상당히 개선된 기계적 특성을 보여준다. 과산화물 개질 시스템과 비교하여, 본 발명의 블렌드는 더 높은 발포 수준(약 17% 더 높음)에서 달성된 동등한 기계적 특성을 보여준다. 비 발포 소재(CE-1)와 비교하여 IE-1은 여전히 14.6% 발포 수준이면서 동등한 기계적 특성을 보여준다.

표 3

표 3
발포체 특성

실시예	CE-1	CE-2	CE-3	IE-1	IE-2
설명	비 발포 LLDPE	발포 LLDPE	과산화물 처리된 발포 LLDPE	10% 수분 경화된 LDPE + LLDPE의 발포 블렌드	20% 수분 경화된 LDPE + LLDPE의 발포 블렌드
인장 강도(psi)	2077	1413	2260	2216	1747
표준 편차(인장)	131	12	133	107	64
연신율(%)	533	79	530	539	420
표준 편차(연신율)	54	31	34	33	23
밀도	0.92	0.785	0.805	0.786	0.767
발포의 수준(%)	0	14.6	12.5	14.6	16.6

[0118]

[0119] 표 4는 추가 데이터를 제시한다. 샘플을 상기 기재된 바와 같이 제조하였다. DFDB-5451을 블렌딩 전에 건조하였

으며, 발포제를 포함하는 샘플의 경우, 150℃의 온도에서 배합하였다.

표 4

표 4

조성물 및 특성

성분 설명	실시예	CE-4	CE-5	CE-6	IE-3	CE-7	IE-4
	밀도	XL SI-LINK	pre-XL	무촉매			
DFH 2065(LLDPE 0.920 밀도, 0.65 MI)	0.920		79.5	89.5	64.5		
DFNA-4580(HDPE, 0.945 밀도, 0.8 MI)	0.945					99.5	84.5
DOWLEX GM 8480F(0.917 밀도, 3.0 MI)	0.917						
XL-SILINK(EXP-17-AJ4759-1)			20				
DFDA-5451(SI-LINK VTMS 공중합체)	0.920	95		10	30		10
DFDB-5480(디부틸렌 촉매 MB)	0.920	5			5		5
BI 0340(49% 아조디카르본아미드 MB)			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
합계		100	100	100	100	100	100
	경화?	예, 주 2a 참조	아니요	아니요	예, 주 2b 참조	아니요	예, 주 2b 참조
발포 밀도(gr/cc)			0.835	0.847	0.912	0.882	0.930
			재킷에 대한 T&E				
인장 강도 @Peak, psi			981	1405	1988	2953	2437
TS 의 STD			50	94	205	67	53
인장 연신율 @ Break, %			16	389	431	9	32
%연신율의 STD			5	25	34	1	19
			전동 전단 점도 @180C				
V100(Pa-sec)			8.15E+02	9.67E+02	5.63E+02	1.22E+03	1.27E+03
V0.1(Pa-sec)			7.78E+04	4.69E+04	9.32E+04	2.79E+04	5.95E+04
비율 V0.1/V100			95.5	48.5	165.5	22.9	46.9
RSI			811.9	144.5	567.7	67.7	212.5

주 2a: 펠릿 물질을 90°C 수조에서 4 시간 동안 경화(제형 1 XL SI-LINK 단독), 사용하기 전에 80°C에서 밤새 대류 건조.

주 2b: 압출 전 14 일 동안 습도 챔버(50°C 및 75% RH)에서 펠릿 물질을 경화

[0120]

[0121] 결과 및 고찰

[0122] CE-4는 통상적인 수분 경화된 실란 공중합체를 대표하는 완전 가교, 비 발포 시스템이다. 물질을 배합한 후 펠릿화 한 다음 주 2a에 따라 경화시켰다. 이 화합물을 CE-5에 사용하기 위해 제조하였으며 열가소성이 아니기 때문에 자체적으로 압출할 수 없다.

[0123] CE-5는 열가소성 LLDPE 베이스 수지와 CE-4의 20%의 사전-가교된 물질을 사용하는 발포 블렌드이다. 이 화합물은 가교성 성분이 경화 단계 전에 LLDPE 매트릭스와 처음 혼합된 IE-2에 비해 상당히 더 높은 V0.1/V100 비율을 나타내는 것으로 보인다. 그러나, 인장 및 연신율 데이터에서 나타난 바와 같이 표면이 매우 거칠고 기계적 특성이 매우 좋지 않은 매우 불균일한 압출물이 생성되었다. 이는 촉매의 존재 하에 열가소성 방식으로 모든 성분을 먼저 혼합한 다음 최종 물품 제조 전에 화합물을 가교 단계를 거치는 것의 중요성을 보여주는 중요 비교예이다.

[0124] CE-6은 수분 축합 촉매의 존재 하에 LLDPE와 10 중량%의 실란 공중 합체의 발포 열가소성 블렌드이다. 이 실시예는 본 발명 실시예 IE-1과 비교되어야 하며 둘 사이의 차이점은 분명하다: (i) CE-6에 대한 점도비 V0.1/V100은 48.5인 반면 IE-1은 86.8로서, 약 1.8배 증가; (ii) CE-6에 대해 발포 밀도는 겨우 0.847인 반면

IE-1은 0.786임 그리고 (iii) IE-1의 발포 물질의 기계적 특성은 IE-1에 대한 인장 강도/인장 연신율 데이터가 2216/539에 의해 나타낸 바와 같이 명백히 우수한 반면 CE-6에 대하여는 1409/389이다.

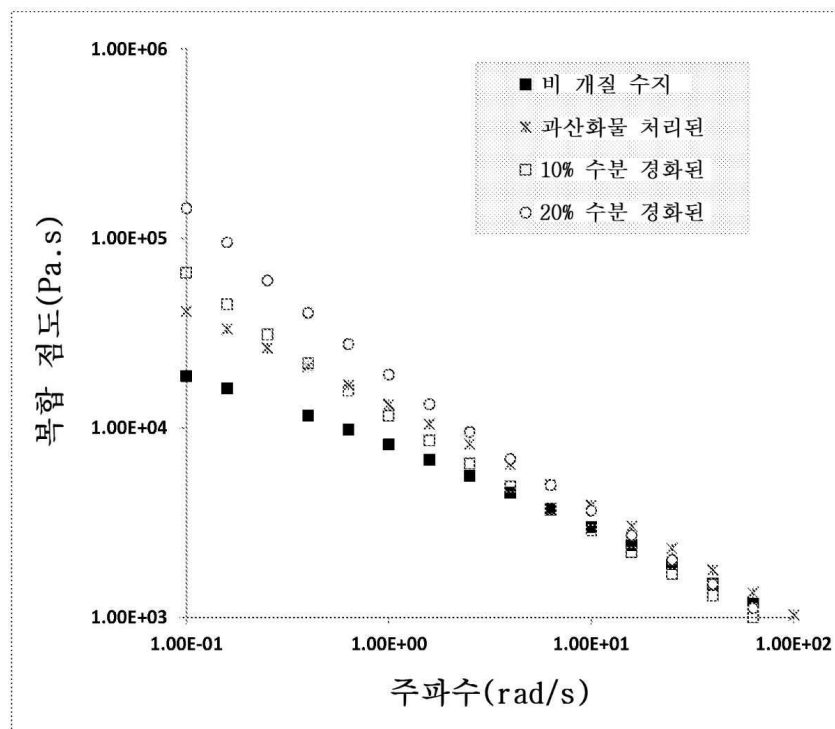
[0125] IE-3은 촉매의 존재 하에 배합되고 압출 발포 전 수분 경화 단계를 거친, LLDPE와 30%의 실란 공중합체의 발포 블렌드이다. 본 발명의 실 예는 CE-2의 비 개질 발포 LLDPE에 비해 더 양호한 기계적 및 레올로지 특성을 보여 준다; 그리고 IE-3의 기계적 특성은 IE-1 및 IE-2와 필적한다.

[0126] CE-7은 실란 공중합체 또는 촉매가 없는 발포 베이스 HDPE 수지이다.

[0127] IE-4는 촉매의 존재 하에 배합되고 압출 발포 전 수분 경화 단계를 거친, CE-7과 10 중량%의 실란 공중합체를 사용한 발포 HDPE 블렌드이다. IE-4는 발포 재킷의 약간 개선된 기계적 특성과 함께 더 높은 용융 강도를 나타 내는 더 높은 V0.1/V100 비율을 보이며, 특성 균형을 위한 추가적인 최적화를 가리킨다.

도면

도면1



도면2

